

CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2002155145**Publication date:** 2002-05-28**Inventor:** MORITA EIICHI; MORIYA MASAHIRO**Applicant:** AUTO KAGAKU KOGYO KK**Classification:**

- international: C09K3/10; C08G18/62; C08G81/00; C08K5/13;
C08K5/17; C08L101/10; C09K3/10; C08G18/00;
C08G81/00; C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7):
C08G81/00; C08K5/13; C08K5/17; C08L101/10;
C09K3/10

- European:**Application number:** JP20000353802 20001121**Priority number(s):** JP20000353802 20001121**Report a data error here****Abstract of JP2002155145**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-performance curable composition that has excellent adhesion and durabilities such as heat resistance, water resistance and weatherability, is easy to manufacture, has good workability, and can be cured with water to form a rubbery elastomer with excellent properties, the elastomer being free from surface tackiness and surface contamination.

SOLUTION: This curable composition comprises (A) a crosslinkable silyl group-containing resin obtained by reaction of a hydroxy group-containing acrylic polymer and/or a hydroxy group-containing methacrylic polymer with a compound having an isocyanate group and a crosslinkable silyl group in a molecule, and (B) a crosslinkable silyl group-containing resin obtained by reaction of a hydroxy group-containing polyoxyalkylene polymer with a compound having an isocyanate group and a crosslinkable silyl group in a molecule. The ratio (A)/(B) is 100 wt.%/0 wt.% to 1 wt.%/99 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155145

(P2002-155145A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 81/00		C 0 8 G 81/00	4 H 0 1 7
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	4 J 0 0 2
5/17		5/17	4 J 0 3 1
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	G
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-353802(P2000-353802)

(22) 出願日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(71) 出願人 000103541

オート化学工業株式会社

東京都港区西新橋2丁目23番1号

(72) 発明者 森田 栄一

茨城県新治郡千代田町上稻吉2044番地6号

オート化学工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 守屋 雅博

茨城県新治郡千代田町上稻吉2044番地6号

オート化学工業株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100092314

弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 製造し易く、作業性の良い、水分により硬化して物性の優れたゴム状弾性体となる、接着性、並びに耐熱性、耐水性、耐候性などの耐久性に優れ、硬化後の表面タックや表面汚染のない高性能の硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体と分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物とを反応させて得られる架橋性シリル基含有樹脂と、(B) 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体と分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物とを反応させて得られる架橋性シリル基含有樹脂とを含有する硬化性組成物である。(A)／(B)は100重量％／0重量％～1重量％／99重量％の割合である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体と分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物とを反応させて得られる架橋性シリル基含有樹脂と、(B) 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体と分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物とを反応させて得られる架橋性シリル基含有樹脂とを、(A)／(B)＝100重量％/0重量％～1重量％/99重量％の割合で含有すること、を特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 前記水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体が、水酸基含有アクリル系単量体及び／又は水酸基含有メタクリル系単量体を少なくとも含有するエチレン性不飽和化合物を重合開始剤の存在下又は不存在下に高温連続重合反応して得られる、数平均分子量が500～50,000、T_gが0℃以下、25℃における粘度が100,000mPa・s以下の水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体である、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の硬化性組成物と、酸化防止剤とからなること、を特徴とする硬化性組成物。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の硬化性組成物と、酸化防止剤と、紫外線吸収剤とからなること、を特徴とする硬化性組成物。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の硬化性組成物と、酸化防止剤と、架橋触媒とからなること、を特徴とする硬化性組成物。

【請求項6】 請求項1又は2に記載の硬化性組成物と、酸化防止剤と、紫外線吸収剤と、架橋触媒とからなること、を特徴とする硬化性組成物。

【請求項7】 請求項1又は2に記載の硬化性組成物と、酸化防止剤と、紫外線吸収剤と、架橋触媒と、添加剤とからなること、を特徴とする硬化性組成物。

【請求項8】 前記酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系酸化防止剤の混合物である、請求項3～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気中などの水分により硬化してゴム状弾性体となる、作業性、接着性、並びに耐熱性、耐水性、耐候性などの耐久性に優れた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、建築物用、土木用、自動車用などの防水シーリング材、接着剤、塗料などに使用される湿気硬化型の樹脂成分として、一般に変成シリコーン樹脂とよばれている主鎖ポリエーテルで分子内に架橋性

シリル基を含有する樹脂やポリウレタン樹脂などが、作業性や接着性などに優れている点から、広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、建築物、土木、自動車などの分野においては長期に渡って性能を維持する、いわゆる超寿命化のニーズが高まり、これらに使用されるシーリング材、接着剤、塗料などに対しても、接着性及び耐熱性、耐水性、耐候性などの耐久性のさらなる向上が求められてきている。変成シリコーン樹脂を含有するシーリング材、接着剤、塗料などにおいては、作業性は良いのであるが、耐候性がまだ不十分で、耐水性や耐熱性などの耐久性に劣るという欠点を有し、さらには変成シリコーン樹脂の合成には特殊な装置を必要とし、製造が困難で高価であるという問題がある。

【0004】一方、ポリウレタン樹脂においては、接着性や耐水性に優れ、製造し易く、比較的安価であるという利点を有するものの、耐候性が劣るという欠点を有する。その改良のために、例えばアクリル樹脂などの耐候性の良い樹脂を併用しようとしても、ポリウレタン樹脂の粘度が高いため、なかなかうまく行かないという問題がある。

【0005】ここにおいて、変成シリコーン樹脂の性質とポリウレタン樹脂の性能を併せ持たせたイソシアネート基含有ポリウレタン樹脂に分子内に活性水素と架橋性シリル基を含有する化合物を反応させた架橋性シリル基含有ポリウレタン樹脂が知られている(例えば、特公昭46-30711号公報)。しかし、この樹脂は合成方法が容易であり、接着性も優れているという特徴を有する反面、粘度が高く、耐水性、耐熱性、耐候性などの耐久性に劣るという問題を有している。

【0006】また、ポリエーテルポリオールなどのポリオールに分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物を反応させた架橋性シリル基とウレタン結合を含有する樹脂も従来公知である(例えば、特開平03-47825号公報参照)。しかし、この樹脂は粘度が低いが、耐水性、耐熱性、耐候性などの耐久性に劣るという問題を有している。

【0007】本発明の目的は、上記従来公知技術の問題点を解決して、製造し易く、かつ作業性の良い、大気中などの水分により硬化して物性の優れたゴム状弾性体となる、接着性、並びに耐熱性、耐水性、耐候性などの耐久性に優れ、かつ、硬化後の表面タックや表面汚染のない高性能の硬化性組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、(A) 水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体と分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物とを反応

させて得られる架橋性シリル基含有樹脂と、(B)水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体と分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物とを反応させて得られる架橋性シリル基含有樹脂とを、(A)/(B)=100重量%/0重量%~1重量%/99重量%の割合で含有すること、を特徴とする硬化性組成物である。

【0009】本発明は、前記水酸基含有アクリル系重合体及び/又は水酸基含有メタクリル系重合体が、水酸基含有アクリル系単量体及び/又は水酸基含有メタクリル系単量体を少なくとも含有するエチレン性不飽和化合物を重合開始剤の存在下又は不存在下に高温連続重合反応して得られる、数平均分子量が500~50,000、Tgが0℃以下、25℃における粘度が100,000mPa・s以下の水酸基含有アクリル系重合体及び/又は水酸基含有メタクリル系重合体である、前記硬化性組成物である。

【0010】本発明は、前記の各硬化性組成物と、酸化防止剤とからなること、を特徴とする硬化性組成物である。

【0011】本発明は、前記の各硬化性組成物と、酸化防止剤と、紫外線吸収剤とからなること、を特徴とする硬化性組成物である。

【0012】本発明は、前記の各硬化性組成物と、酸化防止剤と、架橋触媒とからなること、を特徴とする硬化性組成物である。

【0013】本発明は、前記の各硬化性組成物と、酸化防止剤と、紫外線吸収剤と、架橋触媒とからなること、を特徴とする硬化性組成物である。

【0014】本発明は、前記の各硬化性組成物と、酸化防止剤と、紫外線吸収剤と、架橋触媒と、添加剤とからなること、を特徴とする硬化性組成物である。

【0015】本発明は、前記酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系酸化防止剤の混合物である、前記の各硬化性組成物である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。まず、本発明の架橋性シリル基含有樹脂について説明する。本発明における水酸基含有アクリル系重合体及び/又は水酸基含有メタクリル系重合体は、水酸基含有アクリル系単量体及び/又は水酸基含有メタクリル系単量体を少なくとも含有するエチレン性不飽和化合物を重合開始剤の存在下又は不存在下に、そして溶剤の存在下又は不存在下において、バッチ式又は連続重合等の公知のラジカル重合の方法により、特に150~350℃の高温連続重合反応して得られるものが重合体の分子量分布が狭く低粘度になるため好適である。重合体は水酸基含有アクリル系単量体、水酸基含有メタクリル系単量体をそれぞれ単独で重合して得られるものであってもよく、これらの2種以上を共重合して得られるものであっても

よく、更に、これらそれぞれの1種又は2種以上とこれら以外のエチレン性不飽和化合物とを共重合して得られるものであってもよい。これらのうち、水酸基含有アクリル系重合体及び/又は水酸基含有メタクリル系重合体の水酸基の含有量を調節することが容易で、硬化樹脂の物性を選択しやすい点から、水酸基含有アクリル系単量体、水酸基含有メタクリル系単量体の1種又は2種以上とこれら以外のエチレン性不飽和化合物の1種又は2種以上とを共重合して得られる重合体が好ましい。この共重合の際、それぞれ1種又は2種以上の水酸基含有アクリル系単量体、水酸基含有メタクリル系単量体を、共重合体1分子当たり平均水酸基官能数が1個~20個含有するように使用するのが好ましく、更に好ましくは1個~10個、特に好ましくは2個~6個含有するように使用するのが好ましい。平均水酸基官能数が20個を超えると、硬化後の物性が硬くなり過ぎゴム状弾性がなくなる。このうち、数平均分子量が500~50,000、更に1,000~30,000、特に2,000~20,000、Tgが0℃以下、特に-20℃以下、25℃における粘度が100,000mPa・s以下、特に50,000mPa・s以下の水酸基含有アクリル系重合体及び/又は水酸基含有メタクリル系重合体が好ましい。数平均分子量50,000、Tg0℃、25℃における粘度100,000mPa・sをそれぞれ超えると、硬化性組成物の作業性が悪くなる。

【0017】水酸基含有アクリル系単量体、水酸基含有メタクリル系単量体としては、後述する分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物のイソシアネート基との反応性の良さ、および得られる架橋性シリル基含有樹脂の粘度の低さからアルコール性水酸基含有アクリル系単量体、アルコール性水酸基含有メタクリル系単量体が好ましく、具体的には、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、グリセリンモノアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート等の多価アルコールのモノ又は水酸基残存ポリアクリレート類、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等の多価アルコールのモノ又は水酸基残存ポリメタクリレート類、シクロヘキセンオキシドとアクリル酸との付

加物等のエポキシドとアクリル酸との付加物、シクロヘキセンオキシドとメタクリル酸との付加物等のエポキシドとメタクリル酸との付加物などが挙げられる。

【0018】その他のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、エトキシ化フェノールアクリレート、エトキシ化バラクミルフェノールアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、プロポキシ化ノニルフェノールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、イソボルニルアクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、アクリル酸ダイマー、ポリエステルポリアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ステアシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンジアクリレート、ジンクジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレ

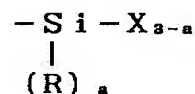
ート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、ジンクメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。

【0019】これらのうち、エチレン性不飽和化合物としては、耐候性と共に硬化後の特性などの点から、アクリル酸エステル系化合物のモノマー、メタクリル酸エステル系化合物のモノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル等のアクリル系化合物及び／又はメタクリル系化合物が好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルが更に好ましい。

【0020】本発明における分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物は、分子内に1個以上のイソシアネート基と1個以上の架橋性シリル基を少なくとも含有すればよく、架橋性シリル基は、製造しやすく架橋しやすい次の一般式で示されるものが好ましい。

【0021】

〔化1〕



30

40

50

【0022】〔式中、Rは炭化水素基であり、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。Xで示される反応性基はハロゲン原子、

水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる基であり、Xが複数の場合には、Xは同じ基であっても異なった基であってもよい。このうちXはアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基又はイソプロポキシ基が更に好ましい。aは0、1又は2の整数であり、0又は1が好ましい。）

【0023】分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物としては、具体的には、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルイソプロポキシシラン、イソシアネートトリメトキシシラン、ジイソシアネートジメトキシシランなどが挙げられる。

【0024】本発明における水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体は、アルキレンオキシドを開環付加重合させた重合体や、開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合させた重合体などである。開始剤としては、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シュクロース等の低分子アルコール類、ビスフェノールA等の多価フェノール類、エチレンジアミン等の低分子ポリアミン類、ジエタノールアミン等の低分子アミノアルコール類、又はこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、又はこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。すなわち、水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体としては具体的には、ポリオキシプロピレンモノオール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ（オキシエチレン）-ポリ（オキシプロピレン）-グリコール、ポリ（オキシエチレン）-ポリ（オキシブチレン）-グリコールを例示することができ、このうちポリオキシプロピレングリコールが特に好ましい。本発明において、水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体は、硬化性組成物の低粘度化や硬化物の高い伸びなどの点から、数平均分子量が500~40,000、更に2,000~30,000、特に10,000~30,000のものが好ましく、また、1分子当たり平均の水酸基の数は1~8、特に2~4が好ましく、更に、総不飽和度が0.07（meq/g）以下、特に0.04（meq/g）以下のものが好ましい。

【0025】本発明において、架橋性シリル基含有樹脂（A）は、水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体を使用しているため、硬化後の耐候性と耐熱性が非常に優れている。本発明の架橋性シリル基含有樹脂において、水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体を併用すると、低粘度化と硬化物の高伸び化が可能となる。そのため、シーリング材、接着剤、塗料などの硬化性組成物としたとき、可塑剤を使用する必要がなく（無可塑剤化が可能）、硬化物は低モジュラスで伸びが高いといった優れた物性が発現し、また、施工後の可塑剤によるブリード汚染もない。

【0026】本発明における架橋性シリル基含有樹脂（A）又は（B）は、前記水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体、又は水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、前記の分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物とを、好適には、イソシアネート基／水酸基の当量比が0.1~1.0/1.0、更に好ましくは0.4~1.0/1.0の範囲で反応させて得ることができる。イソシアネート基／水酸基の当量比が0.1/1.0を下まわると硬化物の物性が発現せず、1.0/1.0を超えると伸びが低くなってしまふ。架橋性シリル基含有樹脂（A）と（B）の混合物は、前記のようにして得られた架橋性シリル基含有樹脂（A）と架橋性シリル基含有樹脂（B）を配合して調製することができるが、あらかじめ水酸基含有アクリル系重合体及び／又は水酸基含有メタクリル系重合体と水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体との混合物に分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有する化合物を前記当量比で反応させて調製するのも好ましい。この反応の際には、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等の有機アミンやその塩等の公知のウレタン化触媒や、公知の有機溶媒を用いることができる。

【0027】架橋性シリル基含有樹脂（A）、（B）分子中に、その硬化性や硬化後の物性等の点から、架橋性シリル基は1~5個含まれるのが好ましい。

【0028】本発明の硬化性組成物における架橋性シリル基含有樹脂（A）と架橋性シリル基含有樹脂（B）の配合割合は（A）／（B）=100重量％／0重量％~1重量％／99重量％であり、更に（A）／（B）=60重量％／40重量％~10重量％／90重量％が好ましい。架橋性シリル基含有樹脂（B）の配合割合が99重量％を超えると、硬化後の耐熱性や耐候性が悪くなるという不都合がある。

【0029】次に、本発明の硬化性組成物のその他の成分について説明する。酸化防止剤、紫外線吸収剤は、硬

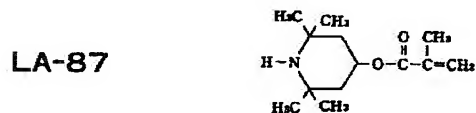
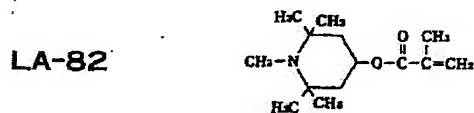
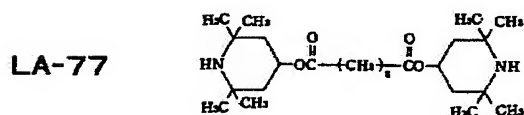
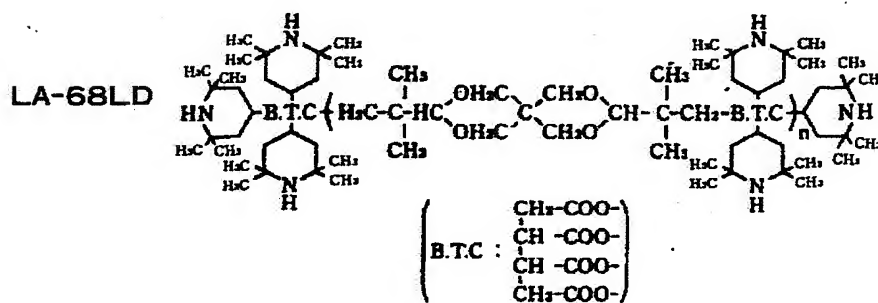
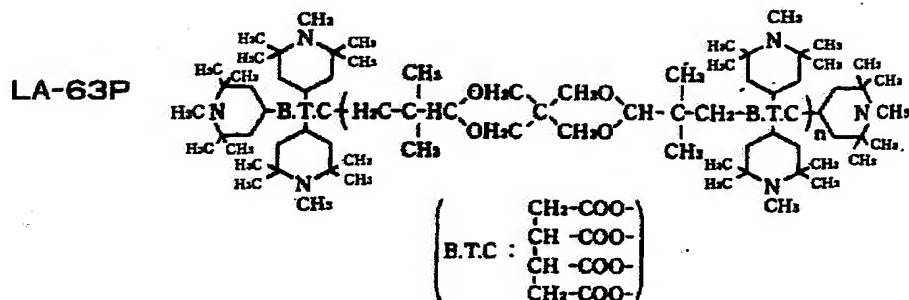
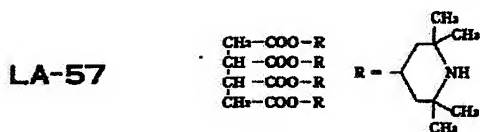
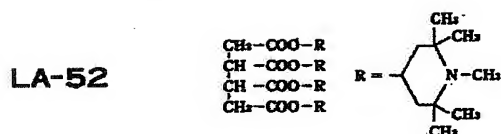
化樹脂の酸化や光劣化、熱劣化を防止して、耐候性だけでなく耐熱性を更に向上させるために使用されるものである。具体的には、酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系やヒンダードフェノール系の酸化防止剤を挙げることができ、このうち、ヒンダードアミン系酸化防止剤は分子量が200以上、更には分子量1,000以上の高分子量タイプが好ましい。この高分子量タイプのヒンダードアミン系酸化防止剤と紫外線吸収剤を併用すると、硬化後の表面タックを防止することができ、かつ、表面汚染防止効果を長期間持続させることができる。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系酸化防止剤とを混合して使用すると、特に耐候性を顕著に向上させることができる。

【0030】ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-20-ビペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン・N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)ブチルアミンの重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ}ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ}]、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジンエタノールの重

合体、[デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1(オクチルオキシ)-4-ビペリジル)エステル、1, 1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物(70%)]-ポリプロピレン(30%)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、メチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルセバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンと2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジンの縮合物が挙げられる。また、旭電化工業(株)製のアデカスタブシリーズの次の化学式で表される化合物が挙げられる。

【0031】

【化2】



【0032】ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスツール-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、チオジエチレン-ビス〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェ

ニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオアミド]、ベンゼンプロパン酸

3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシC7-C9側鎖アルキルエステル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-p-クレゾール、カルシウムジエチルビス[[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート]、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、N-フェニルベンゼンアミンと2, 4, 4-トリメチルペンテンとの反応生成物、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールが挙げられる。

【0033】紫外線吸収剤としては、例えば、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、メチル3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート/ポリエチレングリコール300の反応生成物、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール等のトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0034】酸化防止剤、紫外線吸収剤はそれぞれ、架橋性シリル基含有樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部、特に0.5~5重量部配合するのが好まし

い。

【0035】架橋触媒は、架橋性シリル基含有樹脂を架橋(硬化)させるための触媒であり、具体的には、有機金属化合物、アミン類等が挙げられるが、このうち架橋速度にすぐれた有機錫化合物が好ましい。この有機錫化合物は具体的には、スタナスオクトエート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビストリエトキシシリケート、ジブチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジパーサテート等であるが、このうち高い架橋速度、毒性及び揮発性の比較的低い液体である点から、ジブチル錫ジアセチルアセトナートが最も好ましい。架橋触媒は、架橋速度、硬化物の物性などの点から、架橋性シリル基含有樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部、特に0.5~5重量部配合するのが好ましい。

【0036】本発明の硬化性組成物には更に、接着性向上、補強、だれ防止等のために、充填剤、カップリング剤、揺変剤、保存安定性改良剤(脱水剤)、着色剤等の添加剤を配合して使用することができる。

【0037】充填剤としては、炭酸カルシウム、クレー、タルク、スレート粉、マイカ、カオリン、ゼオライト、珪藻土、脂肪酸処理炭酸カルシウム等が挙げられ、粒径1~100 μ mのものが好ましく、このうち脂肪酸処理炭酸カルシウムが更に好ましい。

【0038】カップリング剤としては、シラン系、アルミニウム系、ジルコアルミネート系などのものを挙げる事ができ、このうちシラン系カップリング剤が接着性に優れているので好ましい。シラン系カップリング剤としては、具体的には、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアルコキシシリル基を含有する分子量500以下、好ましくは400以下の低分子化合物を挙げる事ができる。

【0039】揺変剤としては、コロイダルシリカ、石綿粉等の無機揺変剤、有機ペントナイト、変性ポリエステルポリオール、脂肪酸アמיד等の有機揺変剤が挙げられる。

【0040】保存安定性改良剤としては、組成物中に存在する水分と反応する、ビニルトリメトキシシランなどの低分子の架橋性シリル基含有化合物、酸化カルシウムなどが挙げられる。

【0041】着色剤としては、酸化チタンや酸化鉄などの無機系顔料、銅フタロシアニンなどの有機系顔料、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0042】これら添加剤それぞれの配合量は、架橋性シリル基含有樹脂混合物100重量部に対して0~50

0重量部、特に50～300重量部の範囲が好ましい。

【0043】本発明の硬化性組成物において、前記各成分はそれぞれ1種類又は2種以上を混合して使用することができる。

【0044】本発明の硬化性組成物において、必要に応じて、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、*n*-ヘキサンなどの脂肪族系溶剤、シクロヘキサンなどの脂環族系溶剤、トルエンやキシレンなどの芳香族系溶剤など従来公知の有機溶剤で架橋性シリル基と反応しないものであればどのようなものでも、単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。その種類と使用量は硬化性組成物の用途に応じて適宜決定すれば良い。

【0045】

【実施例】以下、本発明について実施例等により更に詳細に説明する。ここにおいて、硬化性組成物の例として樹脂配合組成物とシーリング材組成物を示したが、これに限定されるものではない。

【0046】合成例1

攪拌機、温度計、窒素シール管及び冷却器の付いた加温反応容器に、水酸基含有アクリル系重合体(数平均分子量13,000、水酸基価20.5mg KOH/g、平均水酸基数4.8個、東亜合成化学工業(株)製UH-2000)を733.7g(OH当量:0.27)仕込み、攪拌しながら3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製KBE-9007)33.2g(NCO当量:0.13)(R値(NCO当量/OH当量)=0.5)とジブチルチンジラウレート0.8gを加えたのち、加温して70～80℃で1時間攪拌を行い、FTIRによりイソシアネート基のピークの消失を確認し、常温まで冷却して反応を終了させた。得られたトリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂は、常温で半透明の理論、実測イソシアネート基含有量0.00重量%、粘度15,500mPa・s/25℃の液体であった。この樹脂をNU-1と称する。

【0047】合成例2

合成例1と同様の加温反応容器に、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量16,000、総不飽度0.02meq/g、旭硝子(株)製PML-4016)を800g(OH当量:0.1)仕込み、攪拌しながら3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製KBE-9007)17.9g(NCO当量:0.07)(R値(NCO当量/OH当量)=0.7)とジブチルチンジラウレート0.8gを加えたのち、加温して70～80℃で1時間攪拌を行い、FTIRによりイソシアネート基のピークの消失を確認し、常温まで冷却して反応を終了させた。得られたトリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂は、常温で半透明の理論、実測イソシアネート基含有量0.00重量%、粘度13,800mPa・

s/25℃の液体であった。この樹脂をNU-2と称する。

【0048】実施例1

加熱装置付き混練容器に、トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂NU-1 50g、トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂NU-2 50g、ヒンダードフェノール系酸化防止剤:ペンタエリストールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製イルガノックス1010)0.5gを仕込み、内容物が均一になるまで攪拌、混合した。その後110℃で1時間減圧脱水を行い、冷却後、ジブチル錫ジアセチルアセトナート(日東化成(株)製ネオスタンU-220)1gを仕込み、攪拌、混合して樹脂配合組成物を調製した。

【0049】実施例2

実施例1において、トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂NU-1を100g使用し、トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂NU-2を使用しない以外は同様にして、樹脂配合組成物を調製した。

【0050】実施例3

加熱装置付き混練容器に、トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂NU-1 50g、トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂NU-2 50g、ヒンダードフェノール系酸化防止剤:ペンタエリストールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製イルガノックス1010)0.5g、ヒンダードアミン系酸化防止剤(旭電化工業(株)製アデカスタブLA-63P、分子量2,000)1g、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤:2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製TINUVIN327)1gを仕込み、内容物が均一になるまで攪拌、混合した。その後110℃で1時間減圧脱水を行い、冷却後、ジブチル錫ジアセチルアセトナート(日東化成(株)製ネオスタンU-220)1gを仕込み、攪拌、混合して樹脂配合組成物を調製した。

【0051】実施例4

実施例2において、更にヒンダードアミン系酸化防止剤(旭電化工業(株)製アデカスタブLA-63P、分子量2,000)を1g使用した以外は同様にして、樹脂配合組成物を調製した。

【0052】比較例1

実施例1において、トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂NU-2を100g使用し、トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹

脂NU-1を使用しない以外は同様にして、樹脂配合組成物を調製した。

【0053】比較例2

比較例1において、更にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製TINUVIN327）を1g使用した以外は同様にして、樹脂配合組成物を調製した。

【0054】実施例5

加熱装置付き混練容器に、トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂NU-1 60g、トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂NU-2 140g、ヒンダードフェノール系酸化防止剤：ペンタエリストールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製イルガノックス1010）4g、脂肪酸（表面）処理炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製カルファイン200M）200g、脂肪酸アמיד（花王（株）製脂肪酸アמידS）4.5g、ビニルトリメトキシシラン6gを仕込み、内容物が均一になるまで攪拌、混合した。その後110℃で1時間減圧脱水を行い、冷却後、ジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成（株）製ネオスタンU-220）2g及びN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（チッソ（株）製サイラエースS310）2gを仕込み、攪拌、混合してシーリング材組成物を調製した。

【0055】実施例6

実施例5において、更にヒンダードアミン系酸化防止剤（旭電化工業（株）製アデカスタブLA-63P、分子量2,000）2.5g及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製TINUVIN327）2.5gを使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0056】実施例7

実施例5において、トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂NU-1を100g使用し、トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂NU-2を100g使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0057】実施例8

実施例7において、更にヒンダードアミン系酸化防止剤（旭電化工業（株）製アデカスタブLA-63P、分子量2,000）2.5g及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製TINU

VIN327）2.5gを使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0058】比較例3

実施例5において、トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂NU-2を200g使用し、トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂NU-1を使用しない以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0059】比較例4

比較例3において、更にジクチルフタレート80g使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0060】〔性能試験〕

（1）耐熱性

実施例1～4及び比較例1、2で得られた樹脂配合組成物をシート状にして23℃、50%RHで14日間養生、硬化させて厚み2mmのシートを作製し、これをダンベル状に打ち抜いて試験片を作製した。このダンベル試験片を用いて、80℃で7日間、14日間、30日間加熱処理したものをJIS K6251：1993に準じて引張試験を行った。

判定基準：

○：切断時の伸びが300%以上のもの

△：切断時の伸びが100%以上、300%未満のもの

×：切断時の伸びが100%未満のもの

（2）耐候性（1）

実施例1～4及び比較例1、2で得られた樹脂配合組成物をアルミニウム板に0.1mm厚で塗布し、JIS K6266：1996に準じてサンシャインウエザオメーターを用いて100時間後、500時間後、1000時間後、2000時間後、3000時間後、4000時間後の塗膜の状態を目視と指触により観察した。

判定基準：

○：良好（塗膜に変化なし）

△：やや不良（塗膜が変色又はべとついている）

×：不良（塗膜が一部分解又は消失している）

（3）耐候性（2）

実施例5～8及び比較例3、4で調製したシーリング材組成物をシート状にして23℃、50%RHで14時間養生、硬化させて厚み2mmのシートを作製し、これをダンベル状に打ち抜いて試験片を作製した。このダンベル試験片を用いて、JIS K6266：1996に準じてサンシャインウエザオメーターを用いて100時間後、500時間後、1000時間後、2000時間後、3000時間後、5000時間後、7000時間後のシーリング材の表面の状態を目視により観察した。

判定基準：

○：シーリング材表面にヘアクラックなし

×：シーリング材表面にヘアクラック多数あり

（4）押出し性

前記実施例5～8と比較例3、4で調製したシーリング材組成物を用いて、JIS A1439:1997「建築用シーリング材の試験方法」の「4.14試験用カートリッジによる押し出し試験」に準拠して測定した（測定温度23℃）。

（5）スランプ

前記実施例5～8と比較例3、4で調製したシーリング材組成物を用いて、JIS A1439:1997「建築用シーリング材の試験方法」の「4.1スランプ試験」に準拠して、スランプ（縦）を測定した（測定温度23℃）。

（6）引張接着性

前記実施例5～8及び比較例3、4で調製したシーリング材組成物を用いて、JIS A1439:1997「建築用シーリング材の試験方法」の「4.21引張接着性試験」に準拠し、養生後、養生後23℃で7日間水浸漬処理後、養生後80℃で14日間加熱処理後それぞれの試験体に付いて引張り試験した。なお、試験体は、スレートプライマー（OP2531、オート化学工業（株）製）で処理しシーリング材組成物を打設、養生して作製した。モジュラスは、50%引張応力（M50）の値が22以下のものを○、23以上のものを×と評価した。伸びは、引張試験において、E_{max}が300%以上のものを○、200%未満のものを×と評価した。

（7）表面タック性

実施例1～4及び比較例1、2で調製した樹脂配合組成物と実施例5～8及び比較例3、4で調製したシーリング材組成物を用いて、厚さ5mmのスレート板を使用し、深さ5mm、幅25mm、長さ150mmの目地を作製し、その目地に、得られた樹脂配合組成物又はシーリング材組成物をそれぞれ打設し、余分の組成物をヘラでかきとり、表面を平らにしたものを、23℃、50%RHで7日間養生硬化させて、試験体を作製した。養生後の試験体を屋外に7日間と6ヶ月間それぞれ暴露し（南面30度傾斜）、暴露後の試験体の表面タック性（ベタツキ）を指触により測定した。

判定基準：

○；表面にタック（ベタツキ）がほとんど認められない
△；表面にタック（ベタツキ）が少し認められる
×；表面にタック（ベタツキ）がかなり認められる

（8）表面汚染性

実施例1～4及び比較例1、2で調製した樹脂配合組成物と実施例5～8及び比較例3、4で調製したシーリング材組成物を用いて、（7）と同様の方法で作製した養生後の試験体を屋外に7日間と6ヶ月間それぞれ暴露し（南面30度傾斜）、暴露後の試験体の表面に黒色珪砂（粒径70～110μm）をふりかけ、直ちに試験体を裏返し、底面を手で軽く叩き余分の黒色珪砂を落とし、表面に付着して残った黒色珪砂（汚れ）の状態を目視により観察し、汚染性を判定した。

判定基準：

○；硬化表面に黒色珪砂がほとんど付着していききれいな状態
△；硬化表面に黒色珪砂が少し付着している状態
×；硬化表面全体に黒色珪砂が付着し黒く汚れた状態

（9）塗料汚染性

実施例5～8及び比較例3、4で調製したシーリング材組成物を用いて、（7）と同様の方法で作製した養生後の試験体を使い、試験体表面に水性アクリル塗料（日本ペイント（株）製、タイルラック 水性トップスーパー ホワイト）を塗布して、23℃、50%RHで更に7日間養生して試験体を作製した。養生後の試験体を50℃の恒温器中で7日間加熱処理した後、（8）と同様の方法で汚染性を判定した。

判定基準：

○；塗料表面に黒色珪砂がほとんど付着していききれいな状態
×；硬化表面全体に黒色珪砂が付着し黒く汚れた状態
以上の各性能の測定結果を原料組成と共に表1及び2にまとめて示す。

【0061】

【表1】

		実 施 例				比 較 例	
		1	2	3	4	1	2
原料組成 (g)							
トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂	NU-1	50	100	50	100		
トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂	NU-2	50		50		100	100
ヒンダードフェノール系酸化防止剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヒンダードアミン系酸化防止剤				1	1		
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤				1			1
ジブチル錫ジアセチルアセトナート		1	1	1	1	1	1
耐熱性							
	80℃× 7日後	○	○	○	○	×	×
	80℃× 14日後	○	○	○	○	×	×
	80℃× 30日後	△	△	○	○	×	×
耐候性 (1)							
	100時間後	○	○	○	○	×分解	○
	500時間後	○	○	○	○	×分解	×分解
	1000時間後	○	○	○	○	×分解	×分解
	2000時間後	×分解	○	○	○	×分解	×分解
	3000時間後	×分解	×分解	○	○	×分解	×分解
	4000時間後	×分解	×分解	○	○	×分解	×分解
表面タック性							
	屋外暴露7日後	×	×	○	△	×	×
	屋外暴露6ヶ月後	×	×	○	△	×	×
表面汚染性							
	屋外暴露7日後	×	×	○	△	×	×
	屋外暴露6ヶ月後	×	×	○	△	×	×

【0062】

【表2】

	実施例				比較例	
	5	6	7	8	3	4
原料組成 (g)						
トリエトキシシリル基含有アクリル-ウレタン系樹脂 NU-1	60	60	100	100		
トリエトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン-ウレタン系樹脂 NU-2	140	140	100	100	200	200
ヒンダードフェノール系酸化防止剤	4	4	4	4	4	4
ヒンダードアミン系酸化防止剤		2.5		2.5		
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤		2.5		2.5		
ジ옥チルフタレート						80
脂肪族処理炭酸カルシウム	200	200	200	200	200	200
脂肪族アמיד	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
ビニルトリメトキシシラン	6	6	6	6	6	6
ジブチル錫ジアセチルアセトナート	2	2	2	2	2	2
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	2	2	2	2	2	2
耐候性 (2)						
100時間後	○	○	○	○	×	×
500時間後	○	○	○	○	×	×
1000時間後	○	○	○	○	×	×
2000時間後	○	○	○	○	×	×
3000時間後	×	○	○	○	×	×
5000時間後	×	○	○	○	×	×
7000時間後	×	×	×	○	×	×
押出し性 (秒)	1	1	1	1	1	1
スランプ (mm)	0	0	0	0	0	0
引張接着性 (養生後)						
M50 (N/cm ²)	7.3	7.3	5.2	5.2	6.3	4.8
T _{max} (N/cm ²)	36.5	36.5	28.8	29.1	36.8	28.2
E _{max} (%)	524	524	466	479	758	824
モジュラス	○	○	○	○	○	○
伸び	○	○	○	○	○	○
引張接着性 (23℃、水浸漬7日後)						
M50 (N/cm ²)	6.8	6.8	4.8	4.4	4.8	3.9
T _{max} (N/cm ²)	33.1	33.1	22.7	23.8	26.1	24.2
E _{max} (%)	563	563	382	449	785	828
モジュラス	○	○	○	○	○	○
伸び	○	○	○	○	○	○
引張接着性 (80℃、加熱14日後)						
M50 (N/cm ²)	10.3	10.3	8.6	8.2	分解	分解
T _{max} (N/cm ²)	46.5	46.5	32.8	33.5		
E _{max} (%)	471	471	426	453		
モジュラス	○	○	○	○	×	×
伸び	○	○	○	○	×	×
表面タック性						
屋外暴露7日後	×	○	×	○	×	×
屋外暴露6ヶ月後	×	○	×	○	×	×
表面汚染性						
屋外暴露7日後	×	○	×	○	×	×
屋外暴露6ヶ月後	×	○	×	○	×	×
塗料汚染性						
50℃×7日後	○	○	○	○	○	×

【0063】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の架橋性シリル基含有樹脂は粘度が低く、硬化後、低モジュラスで伸びや強度などが高いため、可塑剤を使用する必要がなく、これを含有する硬化性組成物は作業性に優れており、更に、硬化後の耐候性や接着性が高い。そのため、この架橋性シリル基含有樹脂以外に酸化防止剤や紫外線吸収剤などを含有するシーリング材、接着剤、塗料など

の本発明の硬化性組成物は、前記特性に加えて耐熱性、耐水性、耐候性などの耐久性に優れ、硬化後の表面タックもなく、長期間の表面汚染防止効果にも優れているため、最近の建築物、土木、自動車などの超寿命化、高性能化に十分適応することができる。特に、本発明の硬化性組成物は、建築物などの超寿命化、高性能化シーリング材に適している。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA31 AB01 AB03 AB15
AC05 AC19 AD05 AE03
4J002 BG07W CH05X EE038 EE049
EH148 EJ017 EJ027 EJ037
EJ047 EN026 EN036 EU076
EU178 EU186 EU187 EU188
EV077 EW127 EZ039 EZ049
FD010 FD058 FD076 FD077
FD090 FD149 FD200 GH01
GJ01 GJ02
4J031 AA20 AA53 AB01 AB02 AC13
AD01 AF13